

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 1 月    7 日  
Date of Application:

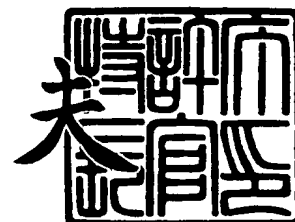
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 2 4 0 9 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 3 2 4 0 9 0 ]

出    願    人            三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    7 月 2 4 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 5 8 7 7 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-349

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 69/28

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県新潟市松浜町 3 5 0 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工場内

    【氏名】 田中 一實

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県新潟市松浜町 3 5 0 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工場内

    【氏名】 志田 隆敏

【特許出願人】

    【識別番号】 000004466

    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100117891

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 025737

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミドの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 回分式重合槽を用いて、熔融重合によりポリアミドを製造するに際し、熔融重合中の定点においてポリアミドの液粘度と、熔融重合中のポリアミドのモルバランス（ジアミン／ジカルボン酸）から推算式を作成し、該推算式を基に熔融重合中の定点におけるポリアミドの液粘度から、熔融重合中のポリアミドのモルバランスを推算することを特徴とするポリアミドの製造方法。

【請求項 2】 前記モルバランス推算値をもとに重合槽からポリアミドを排出するまでの重合条件（時間、圧力、温度）を決定することを特徴とする請求項 1 に記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 3】 ポリアミドのモルバランスが 0.997 以下もしくは 1.003 以上において、推算式が（A）式に示される一次式であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリアミドの製造方法。

モルバランス =  $a \times \text{液粘度} + b$  … (A)

(a、b：定数)

【請求項 4】 ポリアミドの液粘度を、ポリアミドを攪拌混合するための攪拌翼の回転により発生する攪拌トルクから求めることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 5】 熔融重合中の定点が、回分式重合槽内のポリアミドの温度によって決定されることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 6】 熔融重合中の定点が、アミド化反応を開始してからの時間によって決定されることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 7】 回分式重合槽に存在する前バッチのポリアミド残渣と仕込まれたポリアミド原料の総重量を、前記推算式を作成した際のバッチ間の平均総重量に対し  $\pm 1/50$  以内の変動範囲に抑えることを特徴とする請求項 4～6 のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 8】 回分式重合槽を用いて、熔融重合によりポリアミドを製造する方法が、溶媒の非存在下、熔融したジカルボン酸成分に直接ジアミン成分を添加する方法であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 9】 熔融重合中の定点における液粘度から、熔融重合中のポリアミドのモルバランスを推算し、その値を基にジアミンの添加量を適時調整する請求項 8 に記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 10】 前記ジアミン成分の 70 モル%以上がキシリレンジアミンであることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 11】 前記ジアミン成分の 70 モル%以上がビスアミノメチルシクロヘキサンであることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 12】 前記ジカルボン酸成分の 50 モル%以上がアジピン酸であることを特徴とする請求項 8～11 のいずれかに記載のポリアミドの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、熔融重合中のポリアミドのモルバランスを迅速に推算するポリアミドの製造方法に関する。更に詳しくは、回分式重合槽を用いたポリアミドの熔融重合において、熔融重合中の液粘度から熔融重合中のポリアミドのモルバランスを推算するポリアミドの製造方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

通常、ポリアミドはモノマーであるジアミンとジカルボン酸の脱水重縮合により製造され、ポリアミドの融点以上の反応温度にて重合させる熔融重合法が一般的な製造方法である。ポリアミドを製造する際には、モルバランスや重合条件を設定値に保ち、常に均一で安定した品質のポリアミドを製造することが重要である。従って、モルバランス、重合時間、重合温度および重合圧力などの重合条件

を設定値に維持するための種々の方法が採られている。

#### 【0003】

特にモルバランスは最終的に得られるポリアミドの重合度に多大な影響を与え、最も管理しなければならない重要な因子である。しかしながら、回分式重合方法において、モノマーの仕込み段階で常にモルバランスを設定値に維持し、かつ各バッチ間で重合条件をそろえたとしても、重合中のジアミンの反応系外への留出は避けがたく、その留出量をバッチ間で常に一定とすることは極めて困難である。従って、得られるポリアミドのモルバランスは成り行きとならざるを得ないのである。

#### 【0004】

モルバランスの分析は一般に滴定分析によるが、熔融重合槽から排出固化したポリアミドを分析試料とし、数時間を要する。まずポリアミドを特定の溶媒に溶解させ、カルボキシル末端基濃度とアミノ末端基濃度を中和滴定により求めた後、これら分析値を用いて算出される。このため、次のバッチの製造条件を決定する前に、前バッチのモルバランスの測定結果をフィードバックし難い。仮に、熔融重合中にモルバランスを迅速に把握することができれば、当該バッチの以後の熔融重合条件および、次バッチの重合条件を決定する上で非常に効果的な判断材料が得られることになり、非常に意義深いものである。

#### 【0005】

ポリアミドの連続重合における物性のリアルタイム測定として粘度計を用いることが提案されている（特許文献1参照。）。しかし、粘度計により熔融粘度を測定することしか目的としておらず、モルバランスが不明であり、重合を制御するうえでは不十分であった。

#### 【0006】

近年、近赤外分光分析計を用いてポリマーの諸物性をオンラインで測定する方法が提案されている。近赤外光は紫外光や赤外光と比較して透過性に優れているため、非破壊分析やリアルタイム分析に非常に適している。しかしこれまでは、光源の安定性、分光システム、検出器およびスペクトルを解析するコンピュータのハード面、ソフト面で問題点が多く、実用化されるまでには至っていなかった。

が近年の技術の発展に伴い、これら多くの問題が解決された近赤外分光分析計が市販されるようになった。

#### 【0007】

ポリエステル製造工程において、ポリエステルの諸物性値を近赤外分光分析計を用いて測定し、得られた測定値を用いて反応条件を制御する方法がそれぞれ提案されている（例えば、特許文献2、特許文献3、特許文献4および特許文献5参照。）。フェノール樹脂の製造工程において、近赤外分光分析計を用いて系内成分量を測定し、その物理量から反応進行度を測定しながら反応を行う方法が提案されている（特許文献6参照。）。近赤外分光分析計を用いてアミド溶媒と芳香族ポリアミドとからなる溶液の濃度を測定し、溶液中の溶媒の量を制御する方法が開示されている（特許文献7参照。）。また、近赤外分光分析計を用いて連続熔融重合におけるポリアミドの製造方法が開示されている（特許文献8参照。）。当該公報にはカルボキシル末端基濃度とアミノ末端基濃度を測定し、ジアミンの注入量を制御することでカルボキシル末端基濃度とアミノ末端基濃度の比を制御することにより目的のポリアミドの比に制御し、反応装置内の固形分の形成を防止している。

#### 【0008】

しかしながら、近赤外分光分析計を用いて正確な測定結果を導くためには、測定対象となる液が均質であることが必要であり、液中の気泡は除かれなければならない。また、近赤外分光計の測定可能な下限値は、ポリアミドで求められるモルバランスの調整範囲と近接しており、その測定結果が有効な情報となり得るかは疑問である。さらに、近赤外分光分析計は高価な機器であり、既に設置されている重合槽に設置する場合、重合槽の加工等、相当な工事費も発生し、コスト的な負荷も大きい。

#### 【0009】

##### 【特許文献1】

特公昭48-36957号公報

##### 【特許文献2】

特開平2-306937号公報

## 【特許文献3】

特開平10-182802号公報

## 【特許文献4】

特開平11-60711号公報

## 【特許文献5】

特開平11-315137号公報

## 【特許文献6】

特開平6-322054号公報

## 【特許文献7】

特表平10-504390号公報

## 【特許文献8】

特表平10-509760号公報

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、回分式重合槽を用いて溶融重合によりポリアミドを製造するに際し、溶融重合中のモルバランスを迅速にかつ簡便に把握するポリアミドの製造方法を提供することにある。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、回分式重合槽を用いて、溶融重合によりポリアミドを製造するに際し、溶融重合中のポリアミドの液粘度から、溶融重合中のポリアミドのモルバランス（ジアミン／ジカルボン酸）を推算することが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、回分式重合槽を用いて、溶融重合によりポリアミドを製造するに際し、溶融重合中の定点においてポリアミドの液粘度と、溶融重合中のポリアミドのモルバランス（ジアミン／ジカルボン酸）から推算式を作成し、該推算式を基に溶融重合中の定点におけるポリアミドの液粘度から、溶融重合中のポリアミドのモルバランスを推算することを特徴とするポリアミドの製造方法に関するものである。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

本発明における溶融重合中の定点とは、重合が始まってから液粘度の測定点に至るまでのアミド化の反応速度定数、温度、時間、圧力（水分濃度）に支配されるアミド化反応の履歴が、後述の推算式を決定する際のバッチと同じ履歴を経た液粘度の測定点であるという意味であり、工程上の特定の点に限定されるものではない。アミド化反応の履歴を同一にするためには、アミド化の反応速度定数に影響を与える添加剤、アミド化反応を開始してからの時間・温度・圧力をバッチ毎に同じ状態に維持することが、操作上簡便である。圧力が同じであるとき、反応系の温度測定に基づく定点を定める場合、定点温度に到達するまでの重合反応履歴を、熱媒等の加熱条件を制御することで一定に調整し、アミド化反応を開始してから定点に至るまでの時間を、バッチ間の平均時間に対し、±5分以内の変動範囲に抑えることが好ましく、より好ましくは±3分以内である。また、圧力が同じであるとき、反応時間に基づく定点を定める場合、定点時間に到達するまでの重合反応履歴を、熱媒等の加熱条件を制御することで一定に調整し、アミド化反応を開始してから定点に到達した温度を、バッチ間の平均温度に対し、±1℃以内の変動範囲に抑えることが好ましく、より好ましくは±0.5℃以内である。もちろん重合反応履歴を、熱媒等の加熱条件を制御することで一定に調整するためには、仕込みのモノマー総量、モノマーの留出量、回分式重合槽内の攪拌混合性を、バッチ毎に一定に保つ必要がある。

## 【0013】

モルバランスは反応液をサンプリングし、固化したものを従来法による滴定分析で、カルボキシル基およびアミノ基の末端基濃度を測定し、計算によって求められる。分析試料は、溶融重合中の定点で反応液を排出、固化したものをを用いても良いし、溶融重合中の定点がモノマーの留出が無くなった重合後半であれば、重合が終了し排出されたポリアミドを用いても良い。推算式は数バッチ以上、好ましくは5バッチ以上のモルバランスの分析値と液粘度データから算出される。

## 【0014】

液粘度は反応液をサンプリングして、メルトインデクサー、フローテスター等



$$\text{液粘度 (Pa}\cdot\text{s)} = c \times \text{攪拌トルク (N}\cdot\text{m)} / \text{回転数 (rpm)} + d \quad \cdots (\text{B})$$

【0 0 1 5】

【0 0 1 6】

【0 0 1 7】

出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 8 7 7 0

例えば、溶融したアジピン酸に常圧下でメタキシリレンジアミンを添加する直接重合方法におけるシミュレーション結果を図1に示す。先ず、特定のモルバランスにおいて、溶融アジピン酸とメタキシリレンジアミンの総重量、メタキシリレンジアミンの滴下開始における溶融アジピン酸の温度、メタキシリレンジアミンの滴下時間および滴下中の昇温履歴、メタキシリレンジアミン滴下終了時の反応液の温度、メタキシリレンジアミンの滴下終了から定点に至るまでの時間・温度の履歴、等全ての反応条件を固定し、アミド化の二次反応速度式を用いて、定点において得られるポリアミドの数平均分子量を求めた。次にこの数平均分子量から、数平均分子量と溶融粘度の関係式およびアンドレードの粘度式をもとに、一定温度におけるポリアミドの液粘度を推算した。この一連の計算を、モルバランスを任意に変えた場合について行い、その結果を図1にプロットした。図1の様に、液粘度とモルバランスには一定の関係が存在し、溶融重合中の定点において、液粘度からモルバランスが推算できる（推算式を作成できる）ことがわかる。

#### 【0018】

図1に示されるように、モルバランスが0.997～1.003では、液粘度とモルバランスは曲線相関を示し、モルバランスの差が液粘度の差として現れ難いうえに、更にモルバランスが1を中心にジカルボン酸過剰か、ジアミン過剰か判断が難しくなるため、モルバランスが0.997以下もしくは1.003以上で推算することがより好ましい。つまり、モルバランスが0.997以下もしくは1.003以上においては、ジカルボン酸過剰か、ジアミン過剰かが明らかな操作上の判断のもとに決定でき、更に下式（A）の様な一次式の推算式を用いて、モルバランスの推算が容易に行なえる。

$$\text{モルバランス} = a \times \text{液粘度} + b \quad \dots (A)$$

ここで、a および b は定数であり、実験により決定される。

#### 【0019】

本発明では、溶融重合中の定点において、ポリアミドの液粘度を測定する。水分はポリアミドに対し可塑化効果を与えるため、多くの水分の存在は液粘度の検出において誤差要因となる。このため、ポリアミド中の水分量は飽和水分量の4

倍未満であることが好ましく、より好ましくは2倍未満である。また、水分に多大な影響を与える圧力は、定点において同一であることが好ましく、その変動範囲はバッチ間で $\pm 10 \text{ kPa}$ であり、好ましくは $\pm 2 \text{ kPa}$ である。

#### 【0020】

ポリアミドの液粘度を、攪拌翼の回転により発生する攪拌トルクから算出する場合、回分式重合槽中のポリアミド総量が一定であることが好ましく、回分式重合槽に存在する前バッチのポリアミド残渣と仕込まれたポリアミド原料の総重量を、攪拌トルクと液粘度の関係式を作成した際のバッチ間の平均総重量に対し $\pm 1/50$ 以下の変動範囲に抑えることが好ましく、 $\pm 1/100$ 以下の変動範囲に抑えることがより好ましく、 $\pm 1/200$ 以下の変動範囲に抑えることが更に好ましい。

#### 【0021】

本発明は、ナイロン塩水溶液を原料とする加圧法の場合であっても、溶媒の非存在下、熔融したジカルボン酸に直接ジアミンを添加する方法であっても実施可能である。しかし、溶媒の非存在下、熔融したジカルボン酸に直接ジアミンを添加する方法の方が、穏やかな反応条件を選択しやすいため、熔融重合中の定点を定めるために、アミド化反応を開始してからの時間・温度・圧力をバッチ毎に同じ状態に維持することが容易である。

#### 【0022】

また、溶媒の非存在下、熔融したジカルボン酸に直接ジアミンを添加する方法の場合、本発明により液粘度から推算されたモルバランスを元に、当該バッチにおいてジアミン添加量を適時調整することが可能であり、バッチ間で均一な品質を得る上で、有効な製造方法である。

#### 【0023】

モルバランスを制御する上でジアミンの固定化が大きな課題である。溶媒の非存在下、熔融したジカルボン酸に直接ジアミンを添加する方法による場合、気相より液相状態のジアミンの方が固定化する上で効率のよいことは明らかであり、ポリアミドの融点より沸点が高いジアミン成分の使用により、ジアミンの固定化を目的に高度な加圧条件を選択する必要がなく、常圧付近での反応が可能のため

設備的にも有利となる。このため、ジアミンの沸点はポリアミドの融点より 5℃以上、更に好ましくは 10℃以上高い沸点を有するジアミンの使用が好ましい。ポリアミドの融点とは、DSC 測定等で観測される結晶融解熱に起因する吸熱ピーク温度を指し、この融点以上の温度にポリアミドを加熱することにより均一な攪拌混合が達成される。また、明確な結晶融解を示さない難晶性もしくは非晶性ポリアミドの場合は、均一な攪拌混合が可能となる温度つまり流動開始温度を指す。

#### 【0024】

本発明でジアミン成分に好適に使用できるジアミンとしては、キシリレンジアミンとビスアミノメチルシクロヘキサンが例示できる。更にキシリレンジアミンはメタ、パラおよびオルソキシリレンジアミンが例示でき、ビスアミノメチルシクロヘキサンは 1, 2-、1, 3-および 1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサンが例示できる。得られるポリアミドの実用的な物性から考えて、ジアミンがキシリレンジアミンの場合、メタキシリレンジアミンを 50 mol % 以上含むジアミンの使用が好ましく、より好ましくは 70 mol % 以上である。また、ジアミンがビスアミノメチルシクロヘキサンの場合、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを 50 mol % 以上含むことが好ましく、より好ましくは 70 mol % 以上である。

その他のジアミン成分としてはテトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、パラフェニレンジアミン等が上げられ、ポリアミドの融点より 5℃以上高い沸点を有しないジアミン成分であっても、ジアミン成分の 30 mol % 未満の範囲で、更に固定化が困難とならない範囲で適時選択される。

#### 【0025】

ジカルボン酸成分に使用できるジカルボン酸としては、アジピン酸、琥珀酸、セバシン酸、ドデカン二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等が上げられる。これらのジカルボン酸は単独でも 2 種以上混合しても使用可能である。得られるポリアミドの実用的な物性から考えて、ジカルボン酸成分の 50 mol % 以上がアジピン酸であることが特に好ましい。

また、ジアミンおよびジカルボン酸以外のポリアミド構成成分としては、カプロラクタム、バレロラクタム、ラウロラクタム、ウンデカラクタム等のラクタム、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸を例示することができる。

#### 【0026】

本発明において、ナイロン塩水溶液を原料とする加圧法の場合であっても、溶媒の非存在下、熔融したジカルボン酸に直接ジアミンを添加する方法であっても、反応原料、特にジアミン成分の反応系外への留出は避けがたく、回分式重合槽には、分縮器を備えていることが必要である。分縮器で水蒸気とジアミンが分離され、重合槽にジアミンが戻され、ジアミン成分の留出を効果的に防止できる。分縮器の温度は、常圧の場合、90～120℃の温度に制御されていることが好ましく、より好ましく95～115℃である。

#### 【0027】

また、本発明で得られるポリアミドはナノコンポジットあるいは酸素捕捉性材料に用いられるポリアミドとしても、好適に利用される。

#### 【0028】

##### 【実施例】

以下に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。なお本発明における評価のための測定は、熔融重合槽から排出したポリアミドを冷却固化し乾燥後、以下の方法によった。

##### (イ) 末端アミノ基濃度

ポリアミドを精秤し、フェノール／エタノール＝4／1容量溶液に20～30℃で攪拌溶解した。完全に溶解した後、攪拌しつつ0.01mol/L塩酸水溶液で中和滴定して求めた。

##### (ロ) 末端カルボキシ基濃度

ポリアミドを精秤し、ベンジルアルコールに窒素気流下160～180℃で攪拌溶解した。完全に溶解した後、窒素気流下80℃以下まで冷却し、攪拌しつつメタノールを10cc加え、0.01mol/L水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定して求めた。

## (ハ) モルバランス

末端アミノ基濃度および末端カルボキシル基濃度を用い、アDMI化の二次反応に基づき解析から、モルバランスを求めた。

## (ニ) 攪拌トルク

ポリアミドを攪拌混合するための攪拌翼の回転により発生する攪拌トルクは、攪拌翼に接続されたトルク計から読み取った。攪拌翼はアンカー翼を用い、攪拌トルクの測定精度は0.01 N・mであった。

## (ホ) 液粘度

回分式反応槽から熔融したポリアミドを排出し、液温度と同じ温度(約260℃)に加熱したステンレス製の受器に受け、速やかに、島津製作所製のフローテスターCFT-500Cで熔融粘度を測定した。荷重は981 kPa、ダイスは1 mmφ、10 mm L、測定温度はポリアミドを排出した際の液温度に一致させ、予熱時間は1分とした。

## 【0029】

## 実施例 1～4

## ①推算式の作成

攪拌機、トルク計、分縮器、全縮器、窒素ガス導入管および滴下ラインを備えた50Lのステンレス製の容器にアジピン酸を仕込み、窒素置換し、更に少量の窒素を流通させながら、熱媒で加熱し、攪拌しつつ190℃に昇温した。次いで熔融したアジピン酸を40 rpmで攪拌しながら、滴下ラインからメタキシリレンジアミンを常圧下に連続的に2時間かけて滴下した。仕込みのアジピン酸およびメタキシリレンジアミンの総量は25.00 kgとした。この間内温を250℃まで連続的に昇温した。メタキシリレンジアミンの滴下とともに留出する水は100℃の温調された分縮器および全縮器を通して反応系外に除いた。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、引き続き攪拌しながら0.2℃/分の昇温速度で昇温しながら常圧下に20分保持し、更に5分かけて80 kPaまで圧力を低下させ、80 kPaで15分間保持した。この後、定点として、攪拌トルクを記録し、予め実験で定数を決定した(B)式から定点における液粘度を求めた。また、速やかにポリアミドを排出し、水冷固化したポリアミドの末端基濃度を分析し

た。

アジピン酸およびメタキシリレンジアミンの総量が25.00kgにおいて、仕込みのモルバランスを種々変更して、得られるポリアミドのモルバランスを変更調整した以外は上記と全く同一の操作条件にて重合を行い、攪拌トルクから求められる液粘度とポリアミドの末端基濃度から求められるモルバランスの関係を調べた。モルバランスが0.990～0.997の範囲において、(C)式が得られた。標本数6で相関係数は0.985であった。

予め攪拌トルク、攪拌翼の回転数、および液粘度測定値から、(B)式の係数を決定した。

モルバランス =  $0.0002689 \times \text{液粘度 (Pa}\cdot\text{s)} + 0.9572 \dots (C)$

【0030】

## ②モルバランスの推算

推算式の作成に用いた同一の重合設備を用い、同一の重合条件にて、ポリアミドを重合した。仕込みのアジピン酸およびメタキシリレンジアミンのモルバランスは、重合中に留出するモノマーも勘定しアジピン酸過剰としたうえで適時変更した。

表1に、定点において観測された攪拌トルクから求められる液粘度、液粘度と推算式から推算されたモルバランス、およびポリアミドの末端基濃度から求められる実測されたモルバランスを示した。表1から明らかな様に、モルバランスは $\pm 0.0003$ の誤差で推算可能であった。

【0031】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
液粘度 (Pa·s)	127.38	134.39	135.93	144.11
推算されたモルバランス	0.9915	0.9933	0.9938	0.9960
実測されたモルバランス	0.9918	0.9930	0.9939	0.9960

【0032】

実施例5～8

## ①推算式の作成

メタキシリレンジアミンの代わりに、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを用い、実施例1と同様の重合設備を用いてポリアミドを重合した。アジピン酸を仕込み、窒素置換し、更に少量の窒素を流通させながら、熱媒で加熱し、攪拌しつつ180℃に昇温した。次いで溶融したアジピン酸を40rpmで攪拌しながら、滴下ラインから1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを常圧下に連続的に2時間かけて滴下した。仕込みのアジピン酸および1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンの総量は25.00kgとした。この間内温を245℃まで連続的に昇温した。1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンの滴下とともに留出する水は100℃の温調された分縮器および全縮器を通して反応系外に除いた。1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンの滴下終了後、引き続き攪拌しながら0.3℃/分の昇温速度で昇温しながら常圧下に20分保持し、更に5分かけて80kPaまで圧力を低下させ、80kPaで15分間保持した。この後、定点として、攪拌トルクを記録し、速やかにポリアミドを排出し、予め実験で定数を決定した(B)式から定点における液粘度を求めた。また、水冷固化したポリアミドの末端基濃度を分析した。

アジピン酸および1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンの総量が25.00kgにおいて、仕込みのモルバランスを種々変更して、得られるポリアミドのモルバランスを変更調整した以外は上記と全く同一の操作条件にて重合を行い、攪拌トルクから求められる液粘度とポリアミドの末端基濃度から求められるモルバランスの関係を調べた。モルバランスが0.985~0.997の範囲において、(D)式が得られた。標本数11で相関係数は0.939であった。

モルバランス =  $0.0001061 \times \text{液粘度 (Pa}\cdot\text{s)} + 0.9741 \dots (D)$

### 【0033】

#### ②モルバランスの推算

推算式の作成に用いた同一の重合設備を用い、同一の重合条件にて、ポリアミドを重合した。仕込みのアジピン酸および1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンのモルバランスは、重合中に留出するモノマーも勘定しアジピン酸過剰としたうえで適時変更した。

表2に、定点において観測された攪拌トルクから求められる液粘度、液粘度と



推算式から推算されたモルバランス、およびポリアミドの末端基濃度から求められる実測されたモルバランスを示した。表2から明らかな様に、モルバランスは $\pm 0.0004$ の誤差範囲で推算可能であった。

## 【0034】

【表2】

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
液粘度 (Pa·s)	178.59	191.24	202.39	209.20
推算されたモルバランス	0.9930	0.9944	0.9956	0.9963
実測されたモルバランス	0.9931	0.9946	0.9960	0.9962

## 【0035】

## 比較例1

ジアミンとして1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを用い、実施例7と同一のモルバランスに調整して、同一の条件にて重合を進め、80 kPaまで圧力を低下させた後、実施例7より10分短く、保持時間は5分とした。この後、攪拌トルクから液粘度を推算し、前記(D)式を用いてモルバランスを推算した。結果、液粘度は180.4 Pa·sで、モルバランスは0.9935と推算されたが、実測によるモルバランスは0.9957であり、2/1000以上の誤差がみとめられた。

## 【0036】

## 比較例2

仕込みのアジピン酸および1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンの総量を25.80 kgとした以外は、実施例5と同一のモルバランスに調整して、同一の条件にて重合した。結果、攪拌トルクから求められる液粘度は180.4 Pa·sで、(D)式から推算されたモルバランスは0.9957であったが、実測によるモルバランスは0.9930であり、約3/1000の誤差が認められた。

## 【0037】

比較例1から明らかな様に、液粘度を測定する定点までの重合履歴を一定に保つことが、高い推算精度を得る上で重要である。また、比較例2から明らかな様

に、溶融重合中の攪拌トルクから液粘度を求め、モルバランスを推算する際に、回分式重合槽中のポリアミド総量が一定であることが好ましく、その変動は確実に推算誤差につながる。

### 【0038】

#### 【発明の効果】

本発明に係るポリアミドの製造方法によって以下の効果が得られる。

(イ) 溶融重合中のポリアミドのモルバランスが液粘度から速やかに推算できる。

(ロ) モルバランスがリアルタイムで簡便に求められるため、当該バッチの以後の製造条件の調整が容易となる。

(ハ) モルバランスがリアルタイムで簡便に求められるため、当該バッチの製造結果が次バッチ以降の製造条件に遅延なく反映できる。

(ニ) 攪拌トルクから液粘度を求めることで、高価な測定機器を導入することなく、溶融重合中のモルバランスが容易に推算できる。

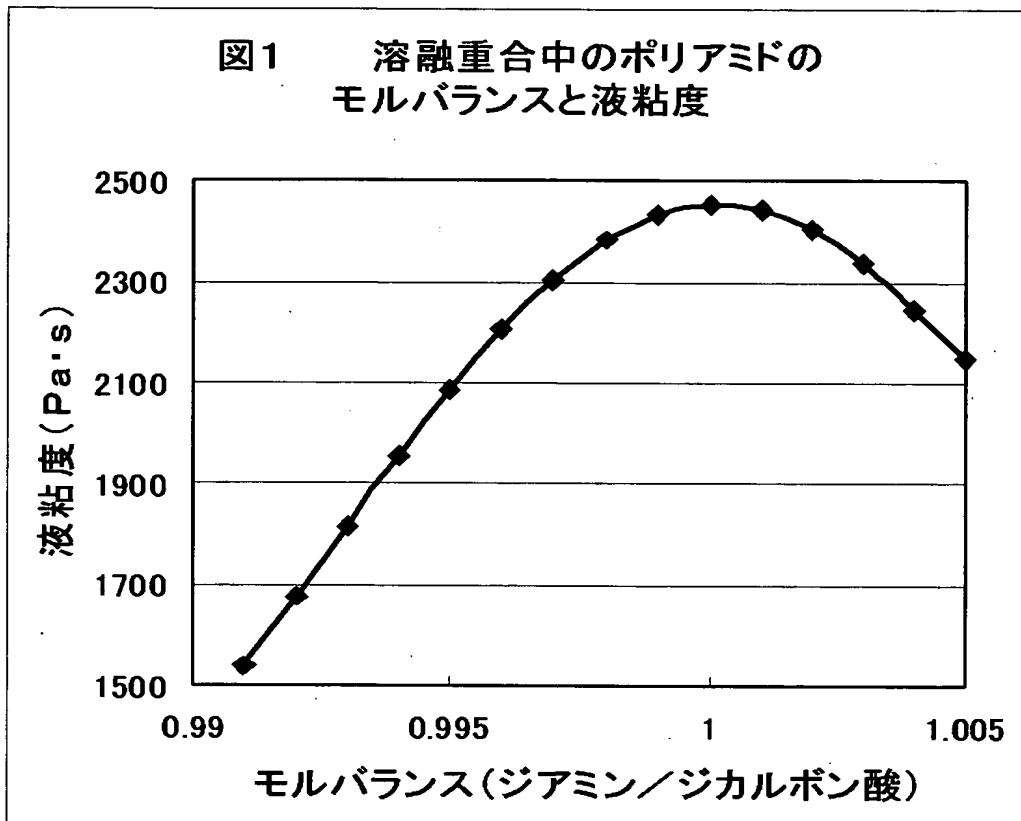
等、本発明によって得られる効果は非常に絶大であり、意味深いものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 溶融重合中のポリアミドのモルバランスと液粘度の関係の一例。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 回分式重合槽を用いて熔融重合によりポリアミドを製造するに際し、熔融重合中のモルバランスを迅速にかつ簡便に把握するポリアミドの製造方法を提供する。

【解決手段】 熔融重合中の定点においてポリアミドの液粘度と、熔融重合中のポリアミドのモルバランス（ジアミン／ジカルボン酸）から推算式を作成し、該推算式を基に熔融重合中の定点におけるポリアミドの液粘度から、熔融重合中のポリアミドのモルバランスを推算することを特徴とするポリアミドの製造方法。

【選択図】 無

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-324090
受付番号	50201684224
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年11月 8日

&lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成14年11月 7日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 2 4 0 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1. 変更年月日                    1 9 9 0 年    8 月 2 0 日  
   [変更理由]                    新規登録  
     住 所                        東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号  
     氏 名                        三菱瓦斯化学株式会社
  
2. 変更年月日                    1 9 9 4 年    7 月 2 6 日  
   [変更理由]                    住所変更  
     住 所                        東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号  
     氏 名                        三菱瓦斯化学株式会社